

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 07 806 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 07 806.0
㉔ Anmeldetag: 27. 2. 97
㉕ Offenlegungstag: 3. 9. 98

㉙ Int. Cl.⁶:
C 09 C 1/00
C 09 C 3/00
C 09 D 17/00
C 09 D 5/36
C 09 D 5/29
C 09 D 11/02

DE 197 07 806 A 1

㉙ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉚ Erfinder:
Pfaff, Gerhard, Dr., 64839 Münster, DE; Friz, Martin,
Dr., 64367 Mühlthal, DE; Schank, Christina, Dr., 64367
Mühlthal, DE; Bauer, Gerd, Dr., 63801 Kleinostheim,
DE; Kuntz, Matthias, Dr., 64342
Seeheim-Jugenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉛ Multischicht-Interferenzpigment mit transparenter Mittelschicht

㉜ Mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines transparenten oder semitransparenten Materials mit niedriger Brechzahl und alternierenden Schichten eines Metalls oder eines Materials mit hoher Brechzahl und eines Materials mit niedriger Brechzahl beiderseits der zentralen Schicht, wobei das Material mit niedriger Brechzahl vorzugsweise Magnesiumfluorid oder Acrylat und das Metall vorzugsweise Aluminium oder Chrom ist.

DE 197 07 806 A 1

Die Erfindung betrifft Multischicht Interferenzpigmente, bestehend aus alternierenden Schichten eines Materials mit niedriger Brechzahl und eines Metalls oder eines Materials mit hoher Brechzahl, wobei die zentrale Schicht aus einem transparenten oder semitransparenten Material mit niedriger Brechzahl gebildet wird.

Mehrschichtige Pigmente mit alternierenden Schichten aus einem Material mit hoher Brechzahl und einem Material mit niedriger Brechzahl sind bekannt. Es handelt sich hierbei vorwiegend um Metalloxide. Das Material mit hoher Brechzahl kann aber auch durch eine semitransparente Metallschicht ersetzt sein. Die Metalloxidschichten werden entweder im Naßverfahren durch Auffällen der Metalloxidhydrate aus einer Metallsalzlösung auf ein Trägermaterial oder durch Aufdampfen oder Sputtern im Vakuum hergestellt. So beschreibt US 4 434 010 ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines reflektierenden Materials (Aluminium) und alternierenden Schichten zweier transparenter, dielektrischer Materialien mit hoher und niedriger Brechzahl, beispielsweise Titandioxid und Siliziumdioxid beiderseits der zentralen Aluminiumschicht. In einer weiteren Ausführungsform des Pigmentes werden die auf die zentrale Aluminiumschicht folgenden Schichten durch Magnesiumfluorid und Chrom gebildet. Dieses Pigment wird für den Druck von Wertpapieren eingesetzt.

JP H7-759 (A) beschreibt ein mehrschichtiges Interferenzpigment mit metallischem Glanz. Es besteht aus einem Substrat, das mit alternierenden Schichten von Titandioxid und Siliziumdioxid beschichtet ist. Das Substrat wird aus Aluminium-, Gold- oder Silberplättchen oder Plättchen aus Glimmer und Glas, die mit Metallen beschichtet sind, gebildet. Dieses Pigment besitzt hohes Deckvermögen. Für Anwendungen, bei denen eine hohe Transparenz des pigmentierten Materials gefordert wird, beispielsweise für Agrarfolien, ist das Pigment ungeeignet. Weiterhin hat es den Nachteil, daß der typische Tiefeneffekt von Interferenzpigmenten nicht erzeugt wird, da durch die starke Reflexion des Lichtes an der den Kern bildenden Metallschicht, tiefer im Anwendungsmedium liegende Pigmentteilchen nur sehr wenig zum optischen Erscheinungsbild beitragen können. Der Interferenzeffekt bleibt deshalb auf die sich auf der Metallschicht befindenden Schichten begrenzt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein im wesentlichen transparentes Interferenzpigment mit kräftigen Interferenzfarben und einer starken Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus besteht die Aufgabe der Erfindung darin, Pigmente mit speziellen, spektralen Charakteristiken im sichtbaren Bereich und im Infrarot-Bereich zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein mehrschichtiges Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines transparenten oder semitransparenten Materials mit niedriger Brechzahl und alternierenden Schichten eines Metalls oder eines Materials mit hoher Brechzahl und eines Materials mit niedriger Brechzahl beiderseits der zentralen Schicht.

Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Pigmentes durch

- Aufbringen einer Ablöseschicht aus einem in Wasser oder Lösemitteln löslichen Material auf einen Träger,
- Abscheiden eines Schichtsystems aus abwechselnden Schichten eines Materials mit niedriger Brechzahl und eines Metalls oder eines Materials mit hoher Brechzahl auf die Ablöseschicht, wobei als zentrale Schicht eine Schicht aus einem transparenten oder semitransparenten Material mit niedriger Brechzahl aufgebracht wird,
- Entfernen des gebildeten Schichtsystems vom Träger durch Auflösen der Ablöseschicht, Waschen und Trocknen des erhaltenen plättchenförmigen Interferenzpigmentes,
- Wärmebehandlung des Pigments im Stickstoffstrom bei 100 bis 300°C und
- Mahlen und Klassieren des Pigmentes.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Kosmetika und zur Herstellung von Folien.

Das Material mit hoher Brechzahl ist ein Metalloxid oder Mischungen von Metalloxiden mit oder ohne absorbierende Eigenschaften, wie z. B. TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 oder ZnO , oder eine Verbindung mit hoher Brechzahl, wie z. B. Eisentitanate, Eisenoxidhydrate oder Titansuboxide oder Mischungen bzw. Mischphasen dieser Verbindungen untereinander oder mit anderen Metalloxiden.

Das Metall ist vorzugsweise Aluminium, Chrom, Nickel, eine Chrom-Nickel-Legierung oder Silber. Chrom und Aluminium sind dabei bevorzugt, da sie leicht abzuscheiden sind. Außerdem weisen hier die Schichten eine gut zu kontrollierende Reflektivität und eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf.

Das Material mit niedriger Brechzahl ist MgF_2 oder ein Metalloxid wie SiO_2 , Al_2O_3 oder eine Mischung daraus und kann ebenfalls absorbierende oder nicht absorbierende Eigenschaften haben. Gegebenenfalls kann das Material mit niedriger Brechzahl Alkali- und Erdalkalioxide als Bestandteile enthalten.

Bevorzugt werden als Material mit niedriger Brechzahl Polymere, wie z. B. Acrylate eingesetzt. Die verwendeten Monomere haben ein Molekulargewicht von 200 bis 1000 und stehen als Mono-, Di- oder Triacrylate zur Verfügung. Hinsichtlich funktioneller Gruppen sind sie als Kohlenwasserstoffe, Polyole, Polyether, Silicone oder als fluoridierte teflonartige Monomere verfügbar. Diese Monomere können durch Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen polymerisiert werden. Die erhaltenen Schichten besitzen eine Temperaturstabilität bis zu 250°C. Die Brechzahlen der Acrylatschichten liegen im Bereich von 1,35 bis 1,60. Weitere Angaben sind bei David G. Shaw und Marc G. Langlois zu finden: Use of a new high speed acrylate deposition process to make novel multilayer structures, MRS-Tagung in San Francisco 1995; A new high speed process for vapor depositing fluoro and silicone acrylates for release coating applications, Tagung der Society of Vacuum Coater in Chicago, Illinois, 1995.

Die Differenz der Brechzahlen zwischen einer Schicht mit hoher Brechzahl und einer Schicht mit niedriger Brechzahl sollte mindestens 0,1 betragen.

Die Schichtdicke der Schichten mit niedriger und hoher Brechzahl wird auf Werte zwischen 20 nm und 700 nm, be-

vorzugs zwischen 60 nm und 500 nm eingestellt. Die Schichtdicke der Metallschichten wird auf 5 bis 20 nm eingestellt, um Semitransparenz zu erhalten.

Die mit einem Vielschichtsystem maximal erreichbare Reflexion hängt von der Schichtzahl und den Brechzahlen der Schichten ab:

$$R = \left[\frac{1 - (n_H/n_L)^{2p} n_H^2}{1 + (n_H/n_L)^{2p} n_H^2} \right]^2$$

Dabei ist n_H die Brechzahl der hochbrechenden Schicht, n_L die Brechzahl der niedrigbrechenden Schicht und P ist die Schichtzahl. Diese Gleichung gilt für eine Schichtzahl von $2p + 1$.

Die Schichtdicke für maximale Reflexion ist jeweils $d = \lambda/4n$ oder ein Vielfaches davon mit der Lichtwellenlänge. Die Dicke und Anzahl der Schichten richtet sich nach dem gewünschten Effekt hinsichtlich Interferenzfarbe und Winkelabhängigkeit der Interferenzfarbe. λ bewegt sich im Bereich zwischen 400 nm (violett Licht) bis etwa 750 nm (roter Bereich). Um entsprechende Farben zu bekommen, muß die Schichtdicke, abhängig von der Brechzahl des optisch dünneren Mediums eingestellt werden. Darüber hinaus kann man die erfindungsgemäßen Pigmente auch dazu einsetzen, in den angrenzenden Wellenbereichen – (UV – Infrarot) – entsprechende selektiv reflektierende Pigmente herzustellen.

In der Feinoptik, z. B. bei der Herstellung von Spiegelschichten, Strahlteilern oder Filtern wird mit Schichtzahlen bis zu 100 oder mehr gearbeitet. Für die Herstellung von Pigmenten sind derartig hohe Schichtzahlen nicht notwendig. Die Anzahl der Schichten liegt normalerweise unter 10.

Die einzelnen Schichten werden nach bekannten Verfahren durch Sputtern von Metallen, beispielsweise von Aluminium oder Chrom oder von Legierungen, wie zum Beispiel Chrom-Nickel-Legierungen sowie von Metalloxiden, beispielsweise von Titanoxid, Siliciumoxid oder Indium-Zinn-Oxid oder durch thermisches Verdampfen von Metallen, Metalloxiden oder Acrylaten hergestellt.

Bevorzugt wird für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente eine Vakuumbandbeschichtung, wie sie in US 5 440 446 für die Herstellung von Hochspannungskondensatoren und in EP 0 733 919 für die Herstellung von Interferenzfarbfiltern beschrieben wird.

Als Träger für das Interferenzschichtsystem wird ein flexibles Band aus Polyethylenterephthalat (PET), anderen Polyester, Polyacrylaten, Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) verwendet.

Die Ablöseschicht, die auf den Träger aufgebracht wird, um das Interferenzschichtsystem nach erfolgter Abscheidung vom flexiblen Band ablösen zu können, besteht aus einem in Wasser oder Lösemitteln löslichen Material, wie z. B. Polyethylenglykol, Wachs oder Silikon. Als Lösungsmittel werden Wasser oder Aceton verwendet.

Im folgenden soll das Aufbringen der Interferenzschichten durch Aufdampfen näher beschrieben werden:

Bei den Aufdampfverfahren werden die zu verdampfenden Stoffe im Vakuum erhitzt und verdampft. Die Dämpfe kondensieren auf den kalten Substratflächen zu den gewünschten dünnen Schichten. Die Verdampfung geschieht entweder in Behältern aus Metall (Schiffchen aus Wolfram, Molybdän oder Tantalblech), die durch Stromdurchgang direkt beheizt werden, oder durch Beschuß mit Elektronenstrahlen.

Für die Herstellung des Interferenzschichtsystems kann eine herkömmliche Bandbedampfungsanlage eingesetzt werden. Die Aufdampfanlage besteht aus den üblichen Komponenten, wie Vakuumkessel, Vakuumpumpsystem, Druckmeß- und Steuereinheiten, Verdampfeinrichtungen, wie Widerstandsverdampfer (Schiffchen) oder Elektronenstrahlverdampfer, Schichtdickenmeß- und Kontrollsystem, Vorrichtung zur Einstellung bestimmter Druckverhältnisse sowie ein Gaseinlaß- und Regelsystem für Sauerstoff.

Die Hochvakuumaufdampftechnik ist ausführlich beschrieben in Vakuum-Beschichtung, Bände 1–5; Herausgeber Frey, Kienel u. Löbl, VDI-Verlag 1995.

Das Aufbringen der Schichten durch Sputter-Verfahren erfolgt auf folgende Weise:

Beim Sputterverfahren oder bei der Kathodenzerstäubung wird zwischen dem Träger und dem Beschichtungsmaterial, das in Form von Platten (Target) vorliegt, eine Gasentladung (Plasma) gezündet. Das Beschichtungsmaterial wird durch energiereiche Ionen aus dem Plasma, z. B. Argonionen, beschossen und dadurch abgetragen bzw. zerstäubt. Die Atome oder Moleküle des zerstäubten Beschichtungsmaterials werden auf dem Träger niedergeschlagen und bilden die gewünschte dünne Schicht.

Für Sputterverfahren eignen sich besonders Metalle oder Legierungen. Diese können mit vergleichsweise hohen Geschwindigkeiten, insbesondere im sogenannten DC-Magnetron-Verfahren, zerstäubt werden. Verbindungen wie Oxide oder Suboxide oder Mischungen aus Oxiden können durch Einsatz des Hochfrequenz-Sputtern ebenfalls zerstäubt werden. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wird durch die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials (Target) bestimmt. Sie kann aber auch durch Zusätze zum Gas, das das Plasma bildet, beeinflusst werden. Insbesondere werden Oxid- oder Nitritschichten durch Zusatz von Sauerstoff oder Stickstoff im Gasraum hergestellt.

Die Struktur der Schichten kann durch geeignete Maßnahmen, wie Beschuß der aufwachsenden Schicht durch Ionen aus dem Plasma, beeinflusst werden.

Das Sputterverfahren ist ebenfalls beschrieben in Vakuum-Beschichtung, Bände 1–5; Herausgeber Frey, Kienel und Löbl, VDI-Verlag 1995.

Das Prinzip des Aufbringens der Schichten ist in US 5 440 446 und EP 0 733 919 beschrieben und erfolgt auf folgende Weise:

Die gesamte Beschichtungsanlage befindet sich innerhalb einer konventionellen Vakuumkammer 1. Auf einer Abspulrolle 2 ist ein Polyesterband aufgewickelt, auf das bereits auf einer Seite eine Metallschicht aufgebracht ist. Vor der Metallisierung wurde das Polyesterband mit einer Ablöseschicht versehen. Das Polyesterband 3 wird über eine rotierende Trommel 4 geführt und auf die Aufnahmerolle 5 aufgewickelt. Rolle 6 und Rolle 7 dienen als Spann- und Führungsrol-

len.

Das Band passiert die Metallisierungsstation 8, wo eine semitransparente Metallschicht durch Vakuumverdampfung oder Sputtern abgeschieden wird. Anschließend passiert das Band den Schnellverdampfer 9. Im Verdampfer befindet sich ein gasförmiges Acrylatmonomer, das als dünne Schicht auf die auf dem Trägerband befindliche Metallschicht abgeschieden wird. Das Band durchläuft anschließend eine Bestrahlungsstation 10, wo es mit Elektronen oder ultraviolettem Licht bestrahlt wird. Durch die Bestrahlung wird die Polymerisation des Acrylatmonomers ausgelöst. Dann passiert das Band die zweite Metallisierungsstation 11. Bei Station 12 wird eine weitere Acrylatmonomerschicht aufgebracht, die in Bestrahlungsstation 13 polymerisiert wird in Analogie zu den in den Stationen 9 und 10 ablaufenden Schritten. Danach wird auf das Band, das mit zwei semitransparenten Metallschichten und zwei zwischen ihnen angeordneten Acrylatschichten beschichtet ist, nach Passieren von Spannrolle 7 aufgewickelt.

Danach durchläuft das Band ein zweites Mal die Vakuumanlage, wo in gleicher Weise wie beim ersten Durchlauf die Metallschichten und die Acrylatschicht abgeschieden werden, allerdings sind diesmal die Stationen 12 und 13 außer Betrieb.

Für ein Schichtsystem aus 7 Schichten, bestehend aus einer zentralen Absorptionsschicht und zwei Metallschichten und einer Acrylatschicht beiderseits der zentralen Schicht, sind 2 Durchläufe durch die Vakuumbeschichtungsanlage erforderlich.

Nach der Beschichtung erfolgt das Ablösen der Mehrfachbeschichtung durch Auflösen der Ablöseschicht in einem Wasserbad, ggf. bei höherer Temperatur, oder in einem Lösemittel, ggf. bei höherer Temperatur, durch Abbürsten, Abschaben oder vorzugsweise durch Abspülen.

Bei Verwendung von Acrylaten als niedrigbrechendes Material muß das Mahlen des Pigmentes bei tieferen Temperaturen im Bereich von 90 bis 273 K erfolgen.

Das nachfolgende Beispiel soll die Erfindung erläutern.

Beispiel 1

Ein Interferenzpigment, bestehend aus 7 Schichten, wird durch abwechselndes Aufdampfen von Chrom bzw. Aluminium und Acrylat auf ein Polyesterband in einer Vakuumbedampfungsanlage gemäß Fig. 1 hergestellt. Das Polyesterband ist mit einer Ablöseschicht aus Stearin beschichtet. Nach dem Aufdampfen von zwei Chrom- und zwei Acrylatschichten, wird das Band ein zweites Mal durch die Vakuumanlage geschickt, wo anders als beim ersten Durchlauf zwei Chromschichten und nur eine Acrylatschicht abgeschieden werden.

Schichtaufbau des Pigmentes

<i>Schicht-</i> <i>Nr.</i>	<i>Material</i>	<i>Schichtdicke</i> <i>nm</i>
1	Chrom	17
2	Acrylat	325
3	Chrom	17
4	Acrylat	325
5	Chrom	17
6	Acrylat	325
7	Chrom	17

Das Schichtsystem wird mit Aceton vom Trägerband abgelöst, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Anschließend wird das erhaltene Pigment im Stickstoffstrom für 90 min auf 300°C erwärmt und nachfolgend in einer Mörsermühle der Firma Netch 30 min, gemischt mit Kohlendioxid-Trockeneis, bei -5 bis -10°C auf eine mittlere Teilchengröße von 40 µm zerkleinert.

Beispiel 2

Ein Interferenzpigment, bestehend aus 7 Schichten, wird durch abwechselndes Aufdampfen von Chrom bzw. Silber und Magnesiumfluorid auf eine Folie aus Polyethylenterephthalat hergestellt. Die Folie ist mit einer Ablöseschicht aus Stearin beschichtet. Das Aufdampfen erfolgt in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage A 700 Q der Firma Leybold AG.

Schicht-Nr.	Material	Schichtdicke nm	
1	Cr	5	5
2	MgF ₂	453	10
3	Ag	10	
4	MgF ₂	90	15
5	Ag	10	
6	MgF ₂	453	20
7	Cr	5	

Das Schichtsystem wird mit Aceton von der Folie abgelöst, mit Aceton gewaschen, getrocknet und in einer Mörmühle der Firma Netsch 30 min gemahlen. Man erhält ein Pigment mit einer mittleren Teilchengröße von 40 µm.

Das Reflexionsspektrum ist in Fig. 2 dargestellt.

Patentansprüche

1. Multischicht Interferenzpigment, bestehend aus einer zentralen Schicht eines transparenten oder semitransparenten Materials mit niedriger Brechzahl und alternierenden Schichten eines Metalls oder eines Materials mit hoher Brechzahl und eines Materials mit niedriger Brechzahl beiderseits der zentralen Schicht. 30
2. Interferenzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit niedriger Brechzahl MgF₂, ein Metalloxid oder ein Polymer ist.
3. Interferenzpigment nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Acrylat ist.
4. Interferenzpigment nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid SiO₂, Al₂O₃ oder eine Mischung daraus ist. 35
5. Interferenzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Aluminium, Chrom, Nickel, eine Ni-Cr-Legierung oder Silber ist.
6. Interferenzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit hoher Brechzahl TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, ZnO oder ein Gemisch aus diesen Oxiden oder ein Eisentitanat, eine Titansuboxid oder eine Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ist. 40
7. Verfahren zur Herstellung des Interferenzpigmentes nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
 - eine Ablöseschicht aus einem in Wasser oder Lösemitteln löslichen Material auf einen Träger aufgebracht wird,
 - ein Schichtsystem aus abwechselnden Schichten eines Materials mit niedriger Brechzahl und eines Metalls oder eines Materials mit hoher Brechzahl auf die Ablöseschicht abgeschieden wird, wobei als zentrale Schicht eine Schicht aus einem transparenten oder semitransparenten Material mit niedriger Brechzahl aufgebracht wird,
 - das gebildete Schichtsystem vom Träger durch Auflösen der Ablöseschicht entfernt wird und das erhaltene plättchenförmige Interferenzpigment gewaschen und getrocknet wird, 45
 - das Pigment im Stickstoffstrom einer Wärmbehandlung bei 100 bis 300°C unterzogen wird und 50
 - gemahlen und klassiert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit niedriger Brechzahl MgF₂, ein Metalloxid oder ein Polymer ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Acrylat ist. 55
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid SiO₂, Al₂O₃ oder eine Mischung daraus ist.
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Aluminium, Chrom, Nickel, eine Ni-Cr-Legierung oder Silber ist.
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit hoher Brechzahl TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, ZnO oder Gemische aus diesen Oxiden oder ein Eisentitanat, ein Titansuboxid oder eine Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ist. 60
13. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und Kosmetika.
14. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente als Mischungen mit konventionellen Pigmenten und mit anderen Effektpigmenten eingesetzt werden. 65
15. Lacke, Druckfarben, Kunststoffe und Kosmetika, welche mit einem Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 5 pig-

mentiert sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

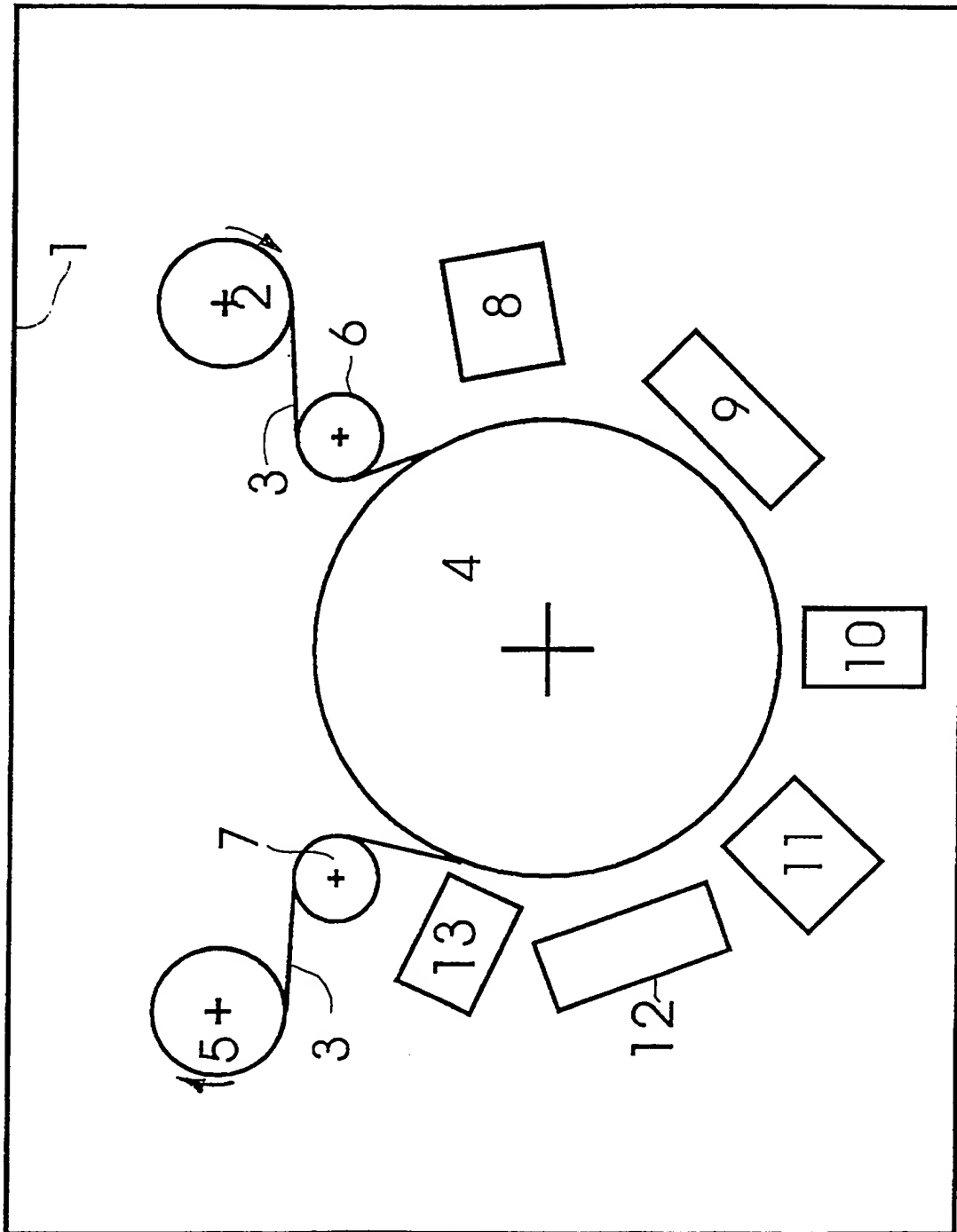
50

55

60

65

Figur 1



Figur 2

